BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DES
ACETONCHLOROFORMS.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

FELIX DÜRR

AUS LUDWIGSHAFEN AM RHEIN (PFALZ).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

ACETONCHLOROFORMS.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

FELIX DÜRR

AUS LUDWIGSHAFEN AM RHEIN (PFALZ).

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER

1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0156

Seinen

THEUREN ELTERN

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

VERFASSER.

Durch Behandlung eines Gemisches von Aceton und Chloroform mit pulverisiertem Kalihydrat erhielt Willgerodt[1] einen krystallisierten leichtflüchtigen Körper von campferartigem Geruche, der bei 90° C. schmilzt und bei 167° C. siedet[2].

Dieser Körper, dem der Entdecker den Namen „Acetonchloroform“ gab, wurde als das Trichlorid der α-Oxyisobuttersäure oder als ein dreifach chlorierter tertiärer Isobutylalkohol erkannt.

Durch Versuche, die Willgerodt im Verein mit Genieser ausgeführt hat, resultierte das Ergebniss, dass das feste Acetonchloroform nicht als direktes Additionsprodukt der in Reaktion tretenden Körper aufzufassen ist, dass dasselbe vielmehr durch moleculare Umlagerung aus der flüssigen, labilen Modifikation, aus dem „Chloroxy-acetonchloroform“

$$ClO—C(CH_3)_2—CHCl_2,$$

---

[1] Berl. Ber. XIV. p. 2451.

[2] Berl. Ber. XV. p. 2305.

entsteht. Die Bildung des festen Acetonchloroforms aus dem Ausgangsmaterial vollzieht sich also in folgender Weise:

1) $(H_3C)_2C{=}O + Cl...Cl_2HC{=}(ClO)(CH_3)_2C(CHCl_2)$

2) $(ClO)(CH_3)_2C(CHCl_2)$ wird $(HO)(CH_3)_3C(CCl_3)$.

Herr Professor Willgerodt veranlasste mich gütigst, das Verhalten des festen Körpers zu studieren. Die Resultate meiner praktischen Untersuchungen habe ich im Folgenden niedergelegt.

Darstellung des festen Acetonchloroforms.

Da ich bei der Darstellung genannten Ausgangsmaterials einige Modifikationen der von Willgerodt angegebenen Methode eintreten liess, sei es mir gestattet, die Darstellungsweise kurz zu beschreiben.

100 gr. reines Chloroform wurden mit 100 gr. reinem Aceton gemischt und diese Flüssigkeitsmengen in vier geräumige Kolben verteilt. Da das Moleculargewicht des Chloroforms 119,5, das des Acetons dagegen nur 58 ist, so wurde hiernach mehr als die doppelte der zur Bildung des Acetonchloroform nöthigen Menge von Aceton angewandt.

Die beschickten Kolben wurden aussen durch zufliessendes Wasser auf niedriger Temperatur gehalten. Es wurde nun in kleinen Portionen möglichst trocknes pulverisiertes Kalihydrat eingetragen, wobei unter Trübung der Flüssigkeit eine so starke

Reaktion eintrat, dass dieselbe in's Kochen gerieth. Sobald die Reaktion beim Eintragen von Kalihydrat merklich schwächer wird, ist die Hauptmenge des Gemisches umgesetzt. Der Ueberschuss von Aceton und Chloroform dienen dem entstandenen Acetonchloroform als Lösungsmittel. Lässt man nun das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen, so klärt sich die Flüssigkeit durch das Absetzen der entstandenen Kalisalze. Man vereinigt sodann die ganze Flüssigkeitsmenge und destilliert auf dem Wasserbade Chloroform und Aceton ab, der Rest repräsentiert ein unreines flüssiges Acetonchloroform, das entweder durch Destillation mit Wasserdampf oder besser auf folgende Weise gereinigt wird:

Man giesst die dunkelbraune Flüssigkeit in Wasser, wobei die ganze Masse sehr bald krystallinisch erstarrt, nach Absaugen des Krystallbreies wird das so erhaltene wasserhaltige Acetonchloroform für sich destilliert. Es gehen hiebei Chloroform, Aceton und Wasserdämpfe mit wenig Acetonchloroform über, während später bei 167° C. (uncorr.) die ganze Menge des Acetonchloroforms überdestilliert und in der Vorlage zu einer schwach braun oder rosa gefärbten Masse erstarrt, die bei 90° C.[1] schmilzt, während der wasserhaltige Körper schon bei 80° C. schmilzt.

---

[1] Berl. Ber. XVI. p. 1585.

Wesentlich ist bei dieser Darstellungsweise — abgesehen von dem Acetonüberschuss — die gänzliche Vermeidung eines Verdünnungsmittels wie Aether oder Alkohol während der ersten Reaktion, sowie vor allen Dingen eine Alkalimenge, die zur Umsetzung des Acetonchloroforms führen muss, sodann auch die Reinigung über den wasserhaltigen Körper.

Bei Abänderung der Reaktionsbedingungen, besonders nach diesen Gesichtspunkten, wurden andere Resultate erhalten, so von Engel[1], der mit grösseren Alkalimengen in alkoholischer Lösung auf die Darstellung der Willgerodt'sche Acetonaloxyisobuttersäure hinarbeitete und von Willgerodt und Genieser[2], die das flüchtige Rohprodukt sofort durch fraktionierte Destillation reinigten und dabei zu dem flüssigen, dem festen Acetonchloroform, isomeren Körper gelangten.

Nach der von mir oben angegebenen Methode stellte die Fabrik chemischer Produkte von Dr. Carl Richter in Freiburg i. B. eine grössere Menge des Acetonchloroforms dar, das ich zu meinen Versuchen benützte.

---

[1] Compt. rend. 1887. p. 688.

[2] Chem. Zeit. 1886. p. 1240.

Versuche über die Substitution der Chloratome des Acetonchloroforms durch Alkyle.

Es wurden 10 gr. Acetonchloroform mit 20 gr. Jodmethyl in einem grossen Ueberschusse von wasserfreiem Aether gelöst und mit 15 gr. fein zerschnittenem Natrium versetzt. Es trat alsbald Reaktion ein, daran zu erkennen, dass sich Chlornatrium abschied und das Natrium an der Oberfläche von einer blauen Schicht überzogen wurde, alsdann trat jedoch eine Bräunung der ganzen Masse ein: es setzten sich Schmieren am Boden des Kolbens ab, die das Natrium überzogen, und die Reaktion hörte auf.

Nachdem der Aether abgegossen und die festen Massen isoliert waren, gelang es, aus denselben eine Säure zu isolieren, die nach Entfernung der Schmieren und jodhaltiger Verunreinigungen als Oxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt 79° C. erkannt wurde; weder aus dem festen, noch aus

dem ätherlöslichen Theil des Reaktionsgemenges konnte ein homogener Körper — ausser jener Säure — isoliert werden.

Auch bei Wiederholung des Versuches unter geänderten Bedingungen, z. B. Kühlung des Kolbens durch Eiswasser, Benützung grösserer Aethermengen u. s. w., wurde kein anderes Resultat erhalten.

Es scheint die Neigung der drei Chloratome zur Verseifung durch Alkalien so gross zu sein, dass die kleinste Menge Feuchtigkeit den Körper in eine Säure überführt. Dazu kommt noch, dass das Natrium gleichzeitig mit der Hydroxylgruppe reagiert, wodurch die Verhältnisse noch komplizierter werden.

Annähernd dasselbe Resultat wurde erhalten bei der Behandlung des Acetonchloroforms in ätherischer Lösung mit Natrium allein.

Auch der Versuch mittels Zinkaethyl in Kohlensäureatmosphäre eine Ersetzung der drei Chloratome zu erreichen, misslang, da gänzliche Verschmierung eintrat.

Es scheint demnach nicht zu gelingen, die Gruppe — CCl_3 durch Alkylreste zu substituieren, da die Verseifung zur Carboxylgruppe zu leicht eintritt, ein Verhalten, welches das Acetonchloroform deutlich als Säuretrichlorid kennzeichnet.

Darstellung von Säureestern des Acetonchloroforms.

Um die Mitwirkung der Hydroxylgruppe im Acetonchloroform aufzuheben, wurde dasselbe in Ester verschiedener Säuren übergeführt, um dann diese mit Natrium und Halogenalkylen zu behandeln.

1) Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetonchloroform erfolgt die Umsetzung unter starker Salzsäureentwicklung, wenn die Körper auf dem Dampfbade am Rückflusskühler gekocht werden. Die dritte beim Destillieren des Reaktionsgemisches gemachte Fraktion hatte einen Siedepunkt von 185—193° C. Bei wiederholter Destillation wurde der Siedepunkt 191° C. (uncorr.) gefunden. 30 gr. Acetonchloroform lieferten 20 gr. Ester.

Dieser Körper, der als

Acetyloxyisobuttersäuretrichlorid

anzusprechen ist, ist eine farblose, wasserhelle, be-

wegliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch; derselbe ist so beständig, dass er mit Wasser, ja mit verdünnter Sodalösung geschüttelt werden kann, und es war somit seine Reinigung auf diese Weise zulässig.

Die ausgeführten Analysen stimmen sehr gut auf den Ester.

0,2385 gr. Substanz gaben
0,4695 gr. Cl.Ag.

0.4075 gr. Substanz gaben
0,488 gr. CO_2 = 0,133 gr. C
u. 0,1495 gr. H_2O = 0,0166 gr. H.

Für die Formel

$C_6H_9O_2Cl_3$:

Berechnet:	Gefunden:
C = 32,8 %	= 32,64 %
H = 4,1 %	= 4,8 %
Cl = 48,52 %	= 48,40 %
O = 14,58 %	= 14,88 %
100,00 %	100,00 %.

Derselbe Körper vom Siedepunkt 191° C. wird beim Kochen des Acetonchloroforms mit Essigsäureanhydrid erhalten, während Eisessig selbst nach tagelangem Erhitzen nicht einwirkte.

2) Auch beim Erhitzen mit Benzoylchlorid mit Acetonchloroform entwich Salzsäure in Massen. Die durch Fraktionieren erhaltene Flüssigkeit vom Siedepunkt 270—290° C. wurde in Aether gelöst mit einer wässrigen Sodalösung geschüttelt, getrocknet, der Aether verjagt und das zurückbleibende gelbe Oel für sich destilliert. Die Hauptmenge gieng von 275—280° C. über, schied aber beim Stehen in der Vorlage bald Krystalle von Benzoësäure aus, von denen abgesaugt und die Reinigung wiederholt vorgenommen wurde, so gearbeitet, wurde schliesslich ein gelbes Oel vom Siedepunkt 282° C. erhalten.

Es scheint in Folge des hohen Siedepunktes der Ester beim Destillieren zu zerfallen; durch häufig wiederholte Reinigung konnte der Körper dennoch rein erhalten werden, was die Analyse bestätigt.

0,314 gr. Substanz gaben:

0,478 gr. AgCl = 0,1182 gr. Cl.

Für die Formel:

$C_{11}H_{11}O_2Cl_3$:

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 37,8 %	= 37,6 %.

Mit Benzotrichlorid wurde ein Ester vom Siedepunkt 278—280° C. gefunden, der wohl mit dem ersteren identisch ist.

3) Lässt man Phtalylchlorür auf Acetonchloroform einwirken, indem man sie längere Zeit auf freiem Feuer erhitzt, so tritt auch hierbei unter Salzsäureentwickelung Veresterung ein. Die Reinigung des Esters geschah wie früher, wobei auch dieselben Schwierigkeiten durch den hohen Siedepunkt und die anhaftende Phtalsäure beobachtet wurden. Der Ester, ein gelbes Oel von birnartigem Geruche, siedet bei 283—285° C.

Eine Chlorbestimmung nach Carius hatte folgendes Resultat:

0,2360 gr. Substanz gaben:
0,159 gr. AgCl = 0,03933 gr. Cl.

Für die Formel:

$C_{12}H_5O_2Cl$

ist berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,4 %	= 16,66 %

und es scheint somit eine ganz andere Verbindung als die zu erzielende vorzuliegen.

Es wurde sodann der Acetester, der sich am leichtesten rein erhalten lässt, zu verschiedenen Reaktionen benützt, so wurde er in absolut ätherischer Lösung mit Natrium und Zinkaethyl in

absolut alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat behandelt, es traten aber jedes Mal dieselben Verschmierungen ein, wie wenn freies Acetonchloroform angewendet worden wäre, ein Beweis dafür, dass der Ester durch die Alkalien in seine Componenten gespalten und diese für sich verseift wurden.

Beim Behandeln mit Na und $Na—O—C_2H_5$ konnte nach der Reaktion Oxyisobuttersäure isoliert werden.

Behandlung des Acetonschloroforms mit Phosphorpentachlorid, Phosphorpentabromid und Phosphortrijodid.

1. Lässt man **Phosphorpentachlorid** auf festes Acetonchloroform bei Wasserbadwärme am Rückflusskühler einwirken, so entstehen: Tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid, Acetonchloroformaether, Phosphoroxychlorid und Salzsäure [1].

Das Reaktionsgemisch wird mit Chloroform übergossen in einen Scheidetrichter gebracht, und mit Wasser geschüttelt, dadurch werden Salzsäure und Phosphorsäure in wässrige Lösung gebracht.

Trocknet man die abgelaufene Chloroformlösung mit geschmolzenem Chlorkalcium und fraktioniert sie, so werden wesentlich zwei Produkte erhalten: 1) eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 150—160° C. und 2) bei 160—170° C. übergehend, ein Körper, der in der Vorlage sofort erstarrt.

[1] Berl. Ber. XX 539.

Die Flüssigkeit, die den Acetonchloroformaether repräsentiert, ist eine bei 156° C. (uncorr.) siedende, die Augen zu Thränen reizende Substanz. In einer Kältemischung erstarrt sie nicht, und kann aus diesem Grunde von den letzten Spuren des zugleich entstandenen Tetrachlorides getrennt werden. Mit Wasserdämpfen ist der Aether unzersetzt destillierbar, mit Wasser scheint er sich erst bei hohen Temperaturen unter Druck zu zersetzen. Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid gelang es nicht den Aether in das Chlorisobuttersäurechlorid überzuführen, es tritt dabei nur einfache Chlorierung ein. Mit der reinen Substanz wurden Elementaranalyse und Chlorbestimmung vorgenommen.

0,350 gr. Substanz geben:

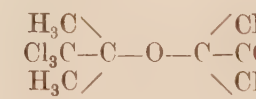
0,892 gr. Ag Cl = 0,2206 gr. Cl.

0,220 gr. Substanz geben:

0, 232 gr. CO_2 = 0,063 gr. C

und 0, 071 gr. CO_2 = 0,00788 gr. H.

Für die Formel:



ist berechnet:		Gefunden:
C = 28,48 %	=	28,63 %
H = 3,56 —	=	3,59 —
Cl = 63,21 —	=	63,04 —
O = 4,65 —	=	4,74 —
100,00		100,00.

Der beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhaltene feste Körper der bei 167° C. schmilzt und siedet, ist als tertiäres Chlorisobuttersäuretrichlorid anzusprechen, er kann leicht durch Umkrystallisieren aus Aether, Abpressen und Sublimieren gereinigt werden.

Im reinen Zustande (sublimiert) stellt er feine federförmige weisse Krystalle dar. Er ist in allen organischen Lösungsmitteln, Aether, Alkohol, Petroläther etc. löslich, ist unzersetzt sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzt, liefert er Oxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt 79° C.

Der Körper wurde analysiert und folgende Resultate erhalten:

0,308 gr. Substanz geben:

0,901 gr. Ag Cl = 0,223 gr. Cl

0,231 gr. Substanz geben:

0,206 gr. CO_2 = 0,0562 gr. C

und 0,071 gr. H_2O = 0,0079 gr. H.

Dem Körper kommt die Formel:

$$Cl-C(CH_3)_2-CCl_3 = C_4H_6Cl_4$$

zu.

Für diese Formel ist

berechnet:		Gefunden:
C = 24,49 %	=	24,33 %
H = 3,06 —	=	3,42
Cl = 72,45 —	=	72,26
100,00		99,99 %.

Mit diesem Tetrachlorid wurden verschiedene Versuche unternommen. Erhitzt man dasselbe mit Acetonchloroform im Rohr auf ca. 200° C. so entsteht unter Salzsäureabspaltung der Acetonchloroformaether.

$$C_4H_6Cl_3\boxed{Cl+H}OC_4H_6Cl_3=(C_4H_6Cl_3)_2O+HCl.$$

Wie schon bemerkt, wird es schon mit Wasser unter Druck in die α-Oxyisobuttersäure übergeführt. Der Versuch an die Stelle des tertiär gebundenen Chloratoms mittels Cyankaliums den Cyanrest einzulagern gelang nicht. Ebenso gelang eine Umsetzung mit Anilin nicht.

2. Darstellung des tertiären Bromisobuttersäuretrichlorides $Br.C(CH_3)_2(CCl_3)$.

Aehnlich wie oben angegeben verlief die Reaktion mit **Phosphorpentabromid**. Der Natur dieses Körpers entsprechend verlief die Reaktion etwas anders als beim Phosphorpentachlorid. Die Umsetzung erfolgte unter Bromwasserstoffentwicklung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liess man berechnete Mengen der beiden Substanzen mehere Tage nachdem sie innig gemengt waren, stehen, so trat unter Wärmeentwicklung Umsetzung ein. Dieser Darstellungsmethode entsprechend wurde fast gar keine Bildung von Acetonchloroformaether beobachtet,

sondern fast die ganze Menge setzte sich in tertiäres **Bromisobuttersäuretrichlorid** um.

Die Reinigung geschah wie früher, und ist der Bromkörper dem Chlorkörper in seinen physikalischen Eigenschaften ganz analog. Der feste Körper, der sublimiert federförmige farblose Krystalle repräsentiert, siedet von 185—190° C. Ein Schmelzpunkt konnte nicht sicher festgestellt werden, da schon bei 160° C. die Masse in den kälteren Teil des Schmelzpunktröhrchens sublimiert war.

Eine Halogenbestimmung des Körpers bestätigte dessen Zusammensetzung sehr gut.

0,105 gr. Substanz geben:
— 0,234 gr. Ag_4Cl_3Br = 0,081 gr. ClBr.

Für die Formel: $BrC_4H_6Cl_3$ ist Chlorbrom

berechnet:	Gefunden:
Br+Cl = 77,54 %	77,61 %.

3. Um auch den jodsubstituierten Körper $JC_4H_6Cl_3$ zu erhalten wurde mit **Phosphortrijodid** bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen, des Acetonchloroform behandelt. Das Phosphortrijodid zersetzte sich jedoch ohne wesentlich eingewirkt zu haben.

Es wurde dann versucht durch Einschliessen von Acetonchloroform mit amorphem Phosphor und Jod eine Umsetzung zu erzielen, dabei wurde aber hauptsächlich eine Reduktion zu Trimethylmethan erreicht.

(Diese Umsetzung indessen wird (siehe unten) durch Jodwasserstoffsäure noch viel besser erhalten.)

Reduktionsversuche.

Da das Acetonchloroform sowohl als tertiärer Alkohol als auch als Säuretrichlorid anzusehen ist, so war es von grossem Interesse, die für diese Körperklassen charakteristischen Reduktionen vorzunehmen:

1. Mit Natriumamalgam.

20 gr. Acetonchloroform wurden mit der berechneten Menge 4%gem Natriumamalgam in ätherischer Lösung stehen gelassen. Die Wasserstoffentwicklung trat alsbald ein, da wasserhaltiger Aether verwendet wurde. Es schied sich Chlornatrium als weisses Pulver ab von dem zuweilen abfiltriert wurde. Später wurde die Reaktion durch Erwärmen unterstützt. Nachdem die ätherische, nur noch eine minimale Chlorreaktion mit Kupferoxyd in der Flamme zeigende Lösung vom Natriumamalgam abgegossen war, wurde der Aether

abdestilliert, wobei teilweise schon etwas vom gebildeten Trimethylcarbinol mit den Aetherdämpfen überdestillierte. Die nächste von 70—85° C. übergehende Fraktion wurde über Chlorcalium getrocknet und für sich destilliert. Hiebei erstarrten einige bei 82° C. (uncorr.) übergehende Tropfen zu einer weissen krystallinischen Masse die bei 20° C. wieder schmolz.

Diese Eigenschaften sowie der Geruch liessen mich schliessen, dass ziemlich reines Trimethylcarbinol vorliege. Die geringe Menge aber des erhaltenen Alkohols, veranlasste mich nach dem Verbleib des übrigen Acetonchloroforms nachzusehen. In dem inzwischen erkalteten Destillierkölbchen hatte sich eine krystallinische, weisse Masse abgeschieden, die sich leicht in Wasser löste und auf Zusatz von Salzsäure α-Oxyisobuttersäure vom Schmelzpunkt 79° C. durch Ausschütteln mit Aether lieferte. Es hatte also auch in diesem Falle hauptsächlich Ueberführung der Trichloridgruppe in die Carboxylgruppe stattgefunden.

2. Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Nach dem vorherbeschriebenen Resultate lag der Gedanke nahe, statt mit alkalischem Reduktionsmittel in saurer Lösung zu arbeiten.

Es wurden daher wiederum 20 gr. Acetonchloroform in einem Kolben mit granuliertem Zink

und conzentrierter Salzsäure behandelt. Das Acetonchloroform wurde durch einige Tropfen Aether bis zur breiigen Consistenz gelöst, die Masse sodann am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Wasserstoffentwicklung wurde durch Zuführung von neuer Säure oder frischem Zink mehere Tage im Gang erhalten. Dann konnte, nachdem die Zinkchloridlösung mit dem Scheidetrichter entfernt war, eine geringe Menge Trimethylcarbinol vom Siedepunkt 82—85 und Schmelzpunkt 25° C. isoliert werden.

Es kann hiebei vorkommen, dass beim Erkalten das ganze Oel verschwindet und eine krystallinische Masse bildet, diese ist als eine Zinkchloridverbindung des Trimethylcarbinols anzusehen, die schon beim Destillieren unter Abgabe des Alkohols zerfällt.

Eine noch bessere Ausbeute an Trimethylcarbinol wurde erhalten, wenn das Acetonchloroform mit Zink und Salzsäure im Rohr auf 100° C. erhitzt wurde.

Es dürfte sich diese Methode zur technischen Darstellung des wertvollen tertiären Isobutylalkohols eignen, da das Acetonchloroform verhältnissmässig billig und leicht erhalten wird.

3. Behandlung des Acetonchloroforms mit Zink und Eisessig:

Bildung des Pseudobutylacetats

$$(CH_3)_3C-O-\underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}-CH_3.$$

Kocht man Acetonchloroform mehrere Tage lang mit granuliertem Zink und Eisessig am Rückflusskühler, so tritt zu gleicher Zeit Reduktion und Veresterung ein. Der Kolbeninhalt ist dickflüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse.

Durch fraktionierte Destillation lässt sich der erhaltene Essigsäureester von der überschüssigen Essigsäure reinigen, die letzten Säurereste durch Waschen mit schwacher Sodalösung entfernen. Das Pseudobutylacetat ist bekannt, es ist eine von 93—95° C. siedende, angenehm riechende Flüssigkeit.

Es gelang auch eine bei 94—96° C. constant siedende Flüssigkeit zu erhalten.

Eine Verbrennung derselben hatte folgendes Resultat:

0,172 gr. Substanz gab: 0,394 gr. CO_2 und 0,171 gr. H_2O, das entspricht 0,1074 gr. C und 0,019 gr. H.

Für die Formel: $(CH_3)_3COCOCH_3$ ist

berechnet:	Gefunden:
C = 62,07 %	62,35 %
H = 10,34 %	11,04 %.

4. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

Es konnte vorher gesehen werden, dass das Acetonchloroform unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure zu einem Kohlenwasserstoffe reduziert werden würde, da die Hydroxylgruppe mittelst dieser Verbindung durch Jod ersetzt, und dieses durch den Wasserstoff eines Mol. Jodwasserstoffes subsituiert wird. Der Versuch bestätigte diese Annahme.

5 gr. Acetonchloroform wurden mit wässriger Jodwasserstoffsäure, Jod und amorphem Phosphor in einem Rohre eingeschlossen auf 160° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter starkem Druck eine grosse Menge brennbaren Gases. Bei einem zweiten Versuche wurde dieses Gas über schwach alkalischem Wasser aufgefangen und auf diese Weise circa zwei Liter Gas erhalten. Dasselbe brennte mit rassender Flamme und dürfte wohl als Trimethylmethan oder Isobutan anzusehen sein.

Untersuchungen über die, bei der Darstellung des Acetonchloroforms erhaltenen Säuren.

Wie Willgerodt[1] früher schon mitteilte entstehen bei der Darstellung des Acetonchloroforms eine Anzahl von Nebenprodukten.

Er erhielt dieselben aus den Rückständen bei der Darstellung des Acetonchloroforms, dem Bodensatze des gebrauchten Kolbens. Diese wurden als Kalisalze einer Anzahl von Säuren gefunden. Es waren neben Chlor- und oxyisobuttersaurem Kalium, die ja zu erwarten waren, noch die Salze einer dritten und vierten Säure vorhanden, die Willgerodt mit den Namen Acetonaloxyisobuttersäure und Acetonoxyisobuttersäure belegte und dadurch erhielt, dass er ihre Kaliumsalze mit Salzsäure zerlegte und die frei werdenden Säuren mit Aether aufnahm und später isolierte. Es wurde damals schon das Bariumsalz der ersten analysiert und

[1] Berl. Ber. XV. p. 2308.

35,6 % Ba gefunden. Eine Verbrennung desselben hatte folgendes Resultat:

Es wurden 34,2 % C und 5,4 % H gefunden.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit den für die Formel: $C_{11}H_{18}O_6Ba$ berechneten:

Ba = 35,6 % C = 34,4 % und H = 4,7 %.

Liess Willgerodt die freie Säure, die ein Oel vom Siedepunkt 185—190° C. repräsentierte, längere Zeit stehen, so erhielt er geringe Mengen Krystalle vom Schmelzpunkt 105° C., die als zweite Säure erkannt wurden; die Analyse des Bariumsalzes dieser Säure stimmte annähernd auf die Formel:

$$(C_7H_{13}O_4)_2Ba.$$

Die Untersuchungen dieser Säuren fortzusetzen unternahm ich mit gütiger Erlaubniss des Herrn Prof. Willgerodt, der mir auch in liebenswürdiger Weise, das Material zur Verfügung stellte.

Wie ich vorausschicken möchte, haben die Resultate meiner Untersuchungen die früheren vollständig bestätigt.

1. Ueber die Acetonaloxyisobuttersäure.

Die mir übergebenen Säure-Mengen waren als Nebenprodukte bei einer Acetonchloroformdarstellung gewonnen, die in der Weise ausgeführt worden war, dass Chloroform, nicht Aceton im

Ueberschuss vorhanden war; dieselben wurden von mir mit Linnemann'schem Aufsatze der fraktionierten Destillation unterworfen. Es destillierte hiebei zuerst eine ätherhaltige wässrige Säure über, dann stieg das Thermometer rasch von 100—140° C. Die von 140—180° C. übergehende Säure wurde für sich destilliert und aus den braunen Massen eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 192 bis 195° C. und einem charakteristischen Geruche erhalten. Sie wurde analysiert.

0,242 gr. Substanz geben:

0,456 gr. CO_2 = 0,124 gr. C

und 0,178 gr. H_2O = 0,0197 gr. H,

oder in Prozenten: C = 51,38 %

H = 8,17 %.

Da diese Zahlen schlecht für die aus der Formel: $C_{11}H_{20}O_6$ berechneten Werte stimmte, wurde auch noch eine Chlorbestimmung der Säure vorgenommen.

0,241 gr. Substanz geben:

0,019 gr. Ag Cl = 0,0047 gr. Cl

in Prozente Cl = 1,99 %.

Das Chlor war nicht nur spurenweise als freie Salzsäure vorhanden, sondern der Hauptsache noch organisch gebunden, was an dem schwachen Niederschlag von Chlorsilber, den die Lösung der Säure gab, erkannt wurde. Es scheint also noch etwas Acetonchloroform in der Säure, event. als Ester

suspendiert vorhanden zu sein. Die Reinigung der Säure wurde nun über das Barium- und Bleisalz versucht, die aber aus verschiedenen Gründen sich wenig hiefür eigneten. Als beste Methode wurde folgende gefunden: Die freie Säure wird mit wenig kohlensaurem Natrium so lange destilliert, bis die übergehende wässerige Lösung der Säure keine Chlorreaktion mehr in der Flamme am Kupferdraht gibt.

Aus der wässrigen Lösung wurde nun durch Kochen mit Bariumcarbonat das Bariumsalz dargestellt. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol von 90 % schwer, und in 95 % Alkohol und Aether so gut wie unlöslich, beim Eindampfen scheidet die Salzlösung ein basisches Salz, das in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, aus. Diese Erscheinung tritt besonders in sehr conzentrierten Lösungen bei raschem Erhitzen ein. Lässt man eine verdünntere Lösung des Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so krystallisiert dasselbe in feinen Nädelchen. Nach mehrfachem Umkrystallisieren wurde eine Analyse des Salzes ausgeführt.

0,871 gr. des lufttrockenen Salzes wurden im Trockenschrank succesive auf 100, 120 und 150° C. erwärmt bis zur Gewichtsconstanz. Dabei hatte das Salz verloren: 0,0225 gr. H_2O. Die wasserfreie Substanz wog also 0,8485 gr.

Der Verlust an aq. in Prozent beträgt: 2,58 % der angewandten Substanz, während sich für die Formel:

$C_{11}H_{18}O_6Ba + \frac{1}{2}$ aq. = 2,30 % aq.

berechnet.

Die Bariumbestimmung wurde so ausgeführt, dass 0,8485 gr. Substanz durch Glühen und Abrauchen mit Schwefelsäure in Bariumsulfat übergeführt wurde. Es wurde erhalten:

0,513 gr. $BaSO_4$ = 0,302 gr. Ba.

Für die Formel: $C_{11}H_{18}O_6Ba$ ist

berechnet:	Gefunden:
Ba = 35,6 %	35,59 %.

Aus diesem Bariumsalze wurde nun die Säure durch Schwefelsäure freigemacht, und für sich destilliert. Die bei 190—200° C. siedende Fraktion wurde nochmals der Destillation unterworfen und dabei die reine, wasserhelle Säure vom Siedepunkte 197° C. (uncorr.) erhalten. Diesselbe stellt ein farbloses Oel, von eigentümlichem Geruche dar, das in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz nicht erstarrt, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, Lackmuss stark rötet, und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Eine qualitative Prüfung auf Chlor liess nur eine Spur desselben erkennen. Hiemit stimmt

überein, dass die Elementaranalyse so gut mit der Theorie übereinstimmende Resultate lieferte.

0,2175 gr. Substanz geben:

— 0,4245 gr. CO_2 = 0,1157 gr. C

und — 0,168 gr. H_2O = 0,0186 gr. H.

Für die Formel: $C_{11}H_{20}O_6$ ist

berechnet:	Gefunden:
C = 53,22 %	= 53,19 %
H = 8,06 %	= 8,25 —
O = 38,72 %	= 38,56 —
100,00	100,00.

Dampfdichte der Acetonalsäure.

Zur Feststellung der empierischen Formel der Acetonaloxyisobuttersäure wurde die Dampfdichte davon nach der V. Meyer'schen Methode in einem Luftbade bei 260° C. ausgeführt. Von mehreren Bestimmungen gaben 2 auf die Theorie stimmende Resultate.

I. 0,053 gr. Substanz verdrängten in Gasform 5,6 ccm Luft bei 26° C. und 745 mm gemessen.

$$D = \frac{0{,}053.\ 760\ (1 + 0{,}004.\ 26)}{5{,}6.\quad 745.\ 0{,}00009}$$

$D = 118{,}5.$

II. 0,061 gr. Substanz lieferten 6,2 ccm Luft bei 26° C. und 746,5 mm Barometerstand.

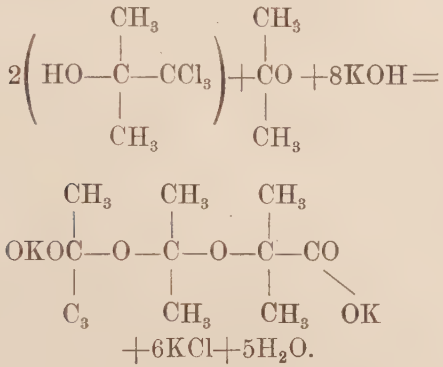
$$D = \frac{0{,}061.\ 760\ (1 + 0{,}004.\ 29)}{6{,}2\quad 746{,}5\ 0{,}00009}$$

$D = 122{,}17.$

Die theoretische Dampfdichte, berechnet aus der Molekularformel, ist:

$$D = \frac{248}{2} = 124.$$

Diese Säure, von Willgerodt „Acetonaloxyisobuttersäure“ genannt, ist als eine zweibasische Aethersäure anzusprechen, der die von Willgerodt früher aufgestellte Constitutionsformel wirklich zukommt. Sie entsteht durch Condensation, von 2 Molekülen Acetonchloroform mit 1 Mol. Aceton in Gegenwart von 8 Mol. Kaliumhydroxyd nach der Gleichung:



Vielleicht bildet sie sich auch durch Condensation von 2 Mol. Acetonsäure und 1 Mol. Aceton; es ist dies jedoch nicht exerimentell bewiesen.

Es wurden folgende Salze dargestellt:

I. Das Bleisalz, über das Bleicarbonat.

erhalten, zeigt in noch höherem Maase wie das Bariumsalz die Eigenschaft, beim Eindampfen der Lösung ein basisches Salz abzuscheiden, es gelang nicht das Neutralsalz zum Krystallisieren zu

bringen wie es Engel[1] erhalten hat; das Salz dampft zu einer klebrigen Masse ein, die beim Erhitzen auf 120° C. zu einer glasigen festen Schmelze wird. Zerreibt man dieselbe, so zieht das Salz schon während des Zerkleinerns begierig Wasser an, und setzt sich an das Pistill als zäher dicker Syrup fest. Da die Reinigung der Substanz auf diese Weise sehr schwer auszuführen war, so erklärt es sich, dass die Analyse nicht sehr gut auf die berechneten Werte stimmte.

0,421 gr. Substanz gaben mit H_2SO_4 abgeraucht:

0,285 gr. $PbSO_4$ = 0,1943 gr. Pb.

Für die Formel: $C_{11}H_{18}O_6Pb$ ist

berechnet:	Gefunden:
Pb = 45,57 %	= 46,13 %.

2. Das Zinksalz

wurde aus der freien Säure durch Erhitzen mit kohlensaurem Zink dargestellt; es krystallisiert aus wässriger Lösung in kugeligen Aggregaten, die aus feinen glänzenden Schüppchen bestehen.

Von den reinen Krystallen wurden eine Wasser und Zinkbestimmung ausgeführt.

0,389 gr. Substanz wurden auf 140° C. im Luftbade erwärmt und verloren dabei 0,026 gr. Wasser das ist 6,68 % aq.

---

[1] Compt. rend. 1887 p. 688

Für die Formel:

$$4(C_{11}H_{18}O_6Zn)+5 \text{ aq.}$$

berechnen sich 6,72 % aq.

Die Zinkbestimmung wurde so ausgeführt, dass die gewogene getrocknete Menge des Salzes mit H_2SO_4 abgeraucht wurde.

0,363 gr. Substanz gaben:

0,186 gr. $ZnSO_4$ = 0,075 gr. Zn.

Für die Formel $C_{11}H_{18}O_6Zn$ ist

berechnet:	Gefunden:
Zn = 20,90 %	20,60 %.

3. Auf analoge Weise wie oben wurde aus Calciumcarbonat das Calciumsalz dargestellt, das in hübschen Säulchen, besonders an der Oberfläche, aus Wasser krystallisiert. Es wurden gleichfalls Wasser- und Calciumbestimmungen vorgenommen.

4. Das Kupfersalz wurde durch doppelte Umsetzung von schwefelsaurem Kupfer mit dem Bariumsalz dargestellt.

Es löst sich in Alkohol und Wasser mit prachtvoller, dunkelgrüner Farbe. Krystallisiert konnte es nicht erhalten werden, erst die fest zur Trockene eingedampfte Masse erstarrte krystallinisch. Die so erhaltenen mikroskopischen Blättchen verloren bei einer Wasserbestimmung kein Wasser, scheinen also ohne Krystallwasser krystallisiert zu sein.

2. Ueber Acetonoxyisobuttersäure.

Die zweite von Willgerodt in den Nebenprodukten des Acetonchloroforms aufgefundene Säure, die derbe farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 105° C. bildet, war leider nicht mehr zu erhalten, obwohl Acetonalsäure wochenlang auf Uhrgläsern stehen gelassen wurde. Die in geringer Menge vorhandene Säure wurde analysiert.

0,107 gr. Substanz gaben:
0,176 gr. CO_2 = 0,048 gr. C
und 0,079 gr. H_2O = 0,00844 gr H.

Für die Formel: $C_7H_{14}O_4$ + 1 aq. ist

berechnet:	Gefunden:
C = 47,68 %	47,05 %
H = 8,88 —	8,60 —
O = 44,44 —	44,34 —
100,00	100,00.

Die nicht ganz genauen Resultate erklären sich aus der geringen Menge der angewendeten Substanz und daraus, dass die Krystalle schon etwas verwittert waren.

Es sind durch diese Versuche die Untersuchungen von Willgerodt bestätigt. Die Nebenprodukte bei der Darstellung des Acetonchloroform bestehen ausser aus der Oxyisobuttersäure auch noch aus den zwei Condensationsstufen dieser Säure

mit Aceton: der Acetonaloxyisobuttersäure und der Acetonoxyisobuttersäure.

Es lag nun nahe, zu versuchen, ob durch geeignete Bedingungen, diese Säuren als Hauptprodukt erhalten werden können.

Zu diesem Zwecke wurde das Reaktionsgemisch von Aceton und Chloroform mit einem Ueberschusse von Kalihydrat versetzt, hiebei trat die Reaktion wie früher so heftig ein, dass es rätlich war zu kühlen, nach Aufhören der Reaktion wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade dieselbe wieder eingeleitet. Nach längerem Erhitzen wurde das überschüssige Aceton und Chloroform abdestilliert, der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und so ein sauer reagierendes Oel erhalten, das wie früher chlorfrei gemacht und dann für sich der Destillation unterworfen wurde; es siedete die Hauptmenge bei 195 —200° C. Durch diesen Siedepunkt, den Geruch und die übrigen Eigenschaften wurde die Säure als Acetonaloxyisobuttersäure erkannt.

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn Acetonchloroform in Acetonlösung mit pulversiertem Kalihydrat in der Wärme behandelt wurde.

In beiden Fällen gelang es nicht durch Stehenlassen Umsetzung in die Acetonoxyisobuttersäure zu erzielen.

Condensationsversuche.

Da die vorher beschriebene Acetonal- und Acetonoxyisobuttersäure, als Condensationsprodukte zu betrachten sind, so wurde versucht das Aceton auch mit Acetonchloroform zu condensieren, man müsste hiebei das Trichlorid der einen oder der beiden condensierten Säuren erhalten. Für die Wahl der wasserentziehenden Mittel musste die Erwägung, dass alkalische Körper Verseifung herbei führen, massgebend sein. Es wurden daher neutrale und sauere wasserbindende Reagentien benützt.

In Acetonchloroform, das in Aceton gelöst war, wurde conzentr. Schwefelsäure eingetragen und längere Zeit umgeschüttelt, die Masse färbte sich bald dunkel unter anscheinender Condensation des Acetons für sich. Das Acetonchloroform wurde teilweise zersetzt, teilweise blieb es unverändert. Auch das Eintropfen von Schwefelsäure in eine

kochende Lösung von Acetonchloroform in Aceton führte zu keinem anderen Resultate.

Einleiten von trockener Salzsäure in dieselbe erwärmte Lösung führte gleichfalls zur Condensation des Acetons für sich und teilweiser Zerstörung des Acetonschloroforms.

Durch Einschliessen von Acetonchloroform mit Zinkchlorid im geschlossenen Rohr, wurde unter teilweiser Umsetzung und Verkohlung des Röhreninhaltes, der oben beschriebenen Acetonchloroformaether in geringer Menge erhalten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus zu Freiburg i. B. auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt ausgeführt. Es drängt mich, diesen meinen verehrten Lehrern, meinen tiefgefühlten Dank für die mir freundlichst gewährte Leitung und Unterstützung bei meinen Arbeiten auszusprechen. Ebenso möchte ich Herrn Privatdozenten Dr. Elbs für seine mir öfters erwiesene Hilfe herzlichst danken.

Freiburg, im Juli 1887.

FELIX DÜRR.

Freiburg i. B.
Buchdruckerei von Chr. Stöcker.
1887.